

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/076367 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 2/08**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/02425**

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. März 2003 (10.03.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 11 386.6 14. März 2002 (14.03.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]**; Brüh-
ler Strasse 60, 50389 Wesseling (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MIHAN, Shahram**
[IR/DE]; Rossinistrasse 12, 67061 Ludwigshafen (DE).
MOLNAR, Ferenc [DE/DE]; Keplerstrasse 5, 67348
Speyer (DE). **MAAS, Heiko [DE/DE]**; Elisabethenstrasse
1, 68165 Mannheim (DE). **PRINZ, Martina [DE/DE]**;
Heidelberger Strasse 55, 69221 Dossenheim (DE).

(74) Anwalt: **BASELL POLYOLEFINE GMBH**; Intel-
lectual Property, Carl-Bosch-Strasse 38, F 206, 67056
Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE OLIGOMERIZATION OF OLEFINS USING A CYCLOALKYLALKYL-SUBSTITUTED TRI-
AZACYCLOHEXANE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZU OLIGOMERISIERUNG VON OLEFINEN UNTER VERWENDUNG EINES CYCLOAL-
KYLALKYL-SUBSTITUIERTEN TRIAZACYCLOHEXANS

(57) Abstract: Disclosed is a method for the oligomerization of olefins, wherein an olefin is brought into contact with a catalyst system that is obtained from a chromium source, a cycloalkylalkyl-substituted triazacyclohexane, especially a 1,3,5-tris-(cycloalkyl)-1,3,5-triazacyclohexane and an activator such as an alkyl aluminum compound or an alkylalumoxane.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus einer Chromquelle, einem Cycloalkylalkyl-substituierten Triazacyclohexan, insbesondere einem 1,3,5-Tris-(cycloalkylalkyl)-1,3,5-triazacyclohexan und einem Aktivator, wie einer Alkylaluminiumverbindung oder einem Alkylalumoxan.

WO 03/076367 A2

Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen unter Verwendung eines Cycloalkylalkyl-substituierten Triazacyclohexans

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen sowie ein dafür geeignetes Katalysatorsystem.

10

Olefinoligomere mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Comonomere für Kunststoffe oder als Vorprodukte für Oxoalkohole, die ihrerseits Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Verfahren zur Oligomerisierung niederer Olefine, die z.B. Steamcrackern entstammen, kommt somit eine zentrale Bedeutung in der Herstellung von Produkten des täglichen Bedarfs zu.

Die WO 00/58319 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung eines Oligomerisierungskatalysators, der aus einer Chromverbindung und einem 1,3,5-Triazacyclohexan sowie einem aktivierenden Zusatzstoff erhältlich ist.

Die JP-A-10/231317 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von α -Olefinpolymeren unter Verwendung eines Vanadium- oder Chromkomplexes, einer mehrzähligen Stickstoffverbindung und einer Alkylaluminiumverbindung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein eingangs genanntes Verfahren anzugeben, das mit hoher Ausbeute zu Olefinoligomeren und vorzugsweise mit hoher Selektivität zu definierten Oligomeren, insbesondere Trimeren, führt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus

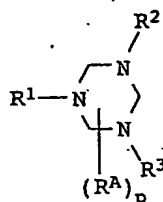
a) wenigstens einer Chromquelle,

40 b) wenigstens einem Liganden der Formel I

45

BESTÄTIGUNGSKOPIE

5



I

10 worin R¹ bis R³ unabhängig für Reste der Formel II



II

15

oder C₁- bis C₈-Alkyl stehen

R^A unabhängig für über ein Siliziumatom oder ein Kohlenstoffatom gebundene organische Gruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R¹, R², R³ und R^A für einen Rest der Formel II steht,

20

p für eine Zahl von 0 bis 6, vorzugsweise 0 bis 3,

25

m für eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4,

n für eine Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5, steht, und

30 c) wenigstens einem Aktivator.

Die Erfindung betrifft auch das vorstehend definierte Katalysatorsystem.

35 In bevorzugten Ausführungsformen stehen R¹ bis R³ unabhängig für Reste der Formel II und p ist gleich 0, oder die Reste R^A stehen für andere Reste als solche der Formel II, falls p von 0 verschieden ist.

40 In alternativen bevorzugten Ausführungsformen ist p von 0 verschieden und die Reste R^A stehen für solche der Formel II. Insbesondere steht p dann für 3 und die Reste R^A sind symmetrisch am Triazacyclohexanring angeordnet, d. h. jedes Kohlenstoffatom im Triazacyclohexanring trägt einen Rest R^A. In diesem Fall stehen R¹
45 bis R³ vorzugsweise für C₁- bis C₈-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl.

3

Vorzugsweise stehen R^1 bis R^3 unabhängig für Cyclohexyl- C_1 - C_4 -alkyl, insbesondere für Cyclohexylmethyl, wobei p vorzugsweise für 0 steht.

5 Soweit R^A nicht für einen Rest der Formel I steht, steht dieser Rest beispielsweise für C_1 - C_{18} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_{12} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl; C_5 - C_7 -Cycloalkyl, wie Cyclopentyl und Cyclohexyl, C_6 - C_{15} -Aryl wie Phenyl, Methylphenyl oder Naphthyl; oder C_7 - C_{15} -Arylalkyl, wie Benzyl. Als
10 über ein Siliziumatom gebundene Reste R^A kommen z.B. Trialkylsilylgruppen, wie Trimethylsilyl, in Betracht.

Bevorzugte Liganden der Formel I sind 1,3,5-Tri-(cyclohexylmethyl)-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tri-(cyclohexylethyl)-1,3,4-triazacyclohexan und 1,3,5-Tri-(cyclohexylpropyl)-1,3,5-triazacyclohexan.
15

Die Liganden der allgemeinen Formel I, in denen p für 0 steht und die Reste R^1 bis R^3 gleich sind, lassen sich in an sich bekannter
20 Weise herstellen, insbesondere durch Umsetzung primärer Amine mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd. Entsprechend sind Liganden der Formel I, die an den Kohlenstoffatomen des Triazacyclohexanringes Reste R^A tragen, aus primären Aminen und entsprechenden Aldehyden und/oder Ketonen erhältlich. Bezüglich geeigneter Herstellungsverfahren wird auf die WO 00/58319 und die darin zitierte Literatur verwiesen. Die beschriebenen Verfahren können analog zur Herstellung der Liganden der Formel I herangezogen werden.
25

Als Chromquelle eignen sich Chrom(II)- und/oder vorzugsweise
30 Chrom(III)-Verbindungen. Geeignete Chrom(III)-Verbindungen sind insbesondere solche der Formel CrX_3 , worin X für ein abstrahierbares Gegenion steht, insbesondere Halogen, wie Fluor, Brom, Jod und insbesondere Chlor; Tosylat, Triflat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexyfluoroantimonat, Tetraphenylborat; C_1 - C_{18} -Carboxylat, wie Acetat, Butyrat, Neopentanoat, Laurat, Stearat oder
35 2-Ethylhexanoat. $CrCl_3$ hat sich besonders bewährt.

Als Chromquelle eignen sich auch Verbindungen der Formel CrX_3L_3 , worin X die oben angegebene Bedeutung hat und L für einen
40 neutralen Komplexliganden steht, z.B. Etherkomplexe, wie $CrCl_3$ (Tetrahydrofuran) $_3$, $CrCl_3$ (Dioxan) $_3$, Esterkomplexe wie $CrCl_3$ (n-Butylacetat), $CrCl_3$ (Ethylacetat), Alkoholkomplexe wie $CrCl_3$ (i-Propanol) $_3$, $CrCl_3$ (2-Ethylhexanol) $_3$, Aminkomplexe wie $CrCl_3$ (Pyridin) $_3$, $CrCl_3$ (i-Propylamin) $_3$, oder Nitrilkomplexe wie $CrCl_3$ (Acetonitril) $_3$.

Aus der Chromquelle und dem Liganden der Formel I kann nach an sich bekannten Methoden (vgl. etwa W.A. Herrmann, A. Salzer: "Synthetic Methods of Organometallic and inorganic Chemistry" Vol. 1, Thieme Verlag, Stuttgart, 1996) ein Chromkomplex hergestellt werden, der isoliert und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird. Alternativ bringt man die Chromquelle und den Liganden der Formel I in situ im Reaktionsmedium in Kontakt. Der Ligand der Formel I wird in der Regel in wenigstens äquimolarer Menge, bezogen auf die Chromquelle (gerechnet als Chromatome) eingesetzt.

Als Aktivatoren kommen insbesondere Metallverbindungen mit wenigstens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung in Betracht, die für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung kollektiv als "Metallalkylverbindungen" bezeichnet werden. Repräsentative Metallalkylverbindungen sind Alkylaluminiumverbindungen, Alkylmagnesiumverbindungen, Alkylzinkverbindungen und/oder Alkyl lithiumverbindungen. Davon sind Alkylaluminiumverbindungen bevorzugt. Sie können die Formeln AlR_3 , AlR_2Hal , $AlRHal_2$, AlR_2OR' , $AlRHalOR'$ oder $Al_2R_3Hal_3$ aufweisen, worin R und R' unabhängig für Methyl, Ethyl oder eine geradkettige oder verzweigte C_3 - C_8 -Alkylgruppe stehen, und Hal für ein Halogenatom, wie Fluor, Brom, Jod oder insbesondere Chlor steht. Repräsentative Verbindungen sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tributylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid, Diethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiumphenoxid und Ethylaluminiummethoxychlorid. Vorzugsweise werden Aluminiumalkylverbindungen vom Typ AlR_3 und $AlRHal_2$ eingesetzt, wobei Triethylaluminium oder ein Gemisch von Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid besonders bevorzugt sind.

Das molare Verhältnis von Chromquelle zur Aluminiumalkylverbindung beträgt üblicherweise 1:1 bis 1:100, vorzugsweise 1:5 bis 1:50.

35

Weitere geeignete Aktivatoren sind Alkylalumoxane, die beispielsweise aus der DE-A 3007725 bekannt sind. Es handelt sich um Produkte der partiellen Hydrolyse von Aluminiumalkylverbindungen. Alkylalumoxane können in Form linearer oder cyclischer Polymere vorkommen. Ihre Wirksamkeit als Aktivator erfüllen die Alkylalumoxane unabhängig von ihrer strukturellen Beschaffenheit. Das molare Verhältnis von Chromquelle zum Alkylalumoxan (gerechnet als Aluminiumatome) beträgt üblicherweise 1:1 bis 1:10000, vorzugsweise 1:1000.

45

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird neben einer Aluminiumalkylverbindung als Aktivator ein gegebenenfalls substituierter fünfgliedriger aromatischer stickstoffhaltiger Heterocyclus mit verwendet. Geeignete fünfgliedrige aromatische stickstoffhaltige Heterocyclusen sind solche mit 1,2,3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2 Stickstoffatomen im fünfgliedrigen aromatischen Ring. Die fünfgliedrigen aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclusen können an den Ringkohlenstoffatomen durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen wie Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl- und/oder Ethyl, substituiert sein oder zwei benachbarte Kohlenstoffatome des fünfgliedrigen aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclus können einem ancondensierten aromatischen carbocyclischen System angehören, welches seinerseits inerte Gruppen tragen kann. Beispiele für derartige stickstoffhaltige Heterozyklen sind die Grundkörper und die substituierten Vertreter der Pyrrole, Pyrazole, Imidazole, Triazole und Tetrazole, wie Pyrrol, 2,5-Dimethylpyrrol, Indol, Carbazol, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol. Vorzugsweise setzt man Pyrrole und insbesondere Alkyl-substituierte Pyrrole, vor allem 2,5-Dimethylpyrrol, ein:

Als weitere Co-Katalysatoren, die fakultativ mitverwendet werden können, eignen sich Alkylhalogenide, Alkylsiliziumhalogenide und Lewis-saure Metallhalogenide, vorzugsweise n-Butylchlorid, n-Butyliodid, Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilylbromid, Zinntrichlorid, Germaniumchlorid und vor allem n-Butylbromid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man neben einer Alkylaluminiumverbindung als Aktivator mindestens eine Borverbindung. Geeignete Borverbindungen sind beispielsweise solche mit elektronenziehenden Resten, z.B. Trispentafluorphenylboran, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat, Lithium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat sowie Tritylium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat. Derartige Borverbindungen sind aus der EP-A 468 537 sowie der EP-A 426 638 bekannt. Bevorzugt sind Tritylium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat, Trispentafluorphenylboran und insbesondere N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt in der Regel in flüssiger Phase in einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind dabei aprotische Lösungsmittel, z.B. aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trime-

thylpentan, Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlo-
rethan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xy-
lol, Ethylbenzol, Mesitylen, Tetralin oder die unter Reaktionsbe-
dingungen flüssigen oligomeren Reaktionsprodukte, wie 1-Hexen
5 selbst eingesetzt werden. Diese Lösungsmittel können entweder
einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Oligomerisierung,
insbesondere der selektiven Trimerisierung, von Ethen. Das erfin-
10 dungsgemäße Verfahren eignet sich außerdem zur Oligomerisierung,
insbesondere der selektiven Trimerisierung von α -Olefinen mit we-
nigstens drei Kohlenstoffatomen, wie 1-Propen, 1-Buten, 1-Hexen,
1-Decen. Als Olefin eignet sich insbesondere 1-Buten, gegebenen-
falls im Gemisch mit seinen Isomeren, wie sie etwa im Raffinat II
15 vorliegen.

Wegen der Hydrolyseneigung der als Aktivatoren eingesetzten Me-
tallalkylverbindungen wird das erfindungsgemäße Verfahren in der
Regel unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.
20 Vorzugsweise arbeitet man unter Schutzgas. Als Schutzgase können
alle unter Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, wie Stick-
stoff oder Argon, verwendet werden. Daneben kann das umzusetzende
Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es
unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck
25 hat.

Die Oligomerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im
Bereich von 0 bis 120 und insbesondere 20 bis 110 °C durchgeführt.
Sie erfolgt bei einem Druck von Umgebungsdruck bis 120 bar. Ein
30 besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu
sehen, dass es bereits bei Umgebungsdruck, d.h. drucklos, zu gu-
ten Ausbeuten an Oligomerisierungsprodukten führt.

Nach beendeter Umsetzung wird das Katalysatorsystem in der Regel
35 desaktiviert. Als Desaktivator eignet sich beispielsweise Wasser,
das gegebenenfalls angesäuert ist, oder niedere Alkohole. Die
Produkte der Oligomerisierung werden zweckmäßigerweise destilla-
tiv gereinigt. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial kann zurückge-
wonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

40

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veran-
schaulicht.

Beispiel 1 bis 5: Drucklose Buten-Trimerisierung

45

In einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr versehenen 1-Liter-Vierhalskolben wurden die in der nachstehenden Tabelle 1 angegebenen Chromkomplexe in 250 ml Toluol bei 40 °C vorgelegt. Methylalumoxan (MAO) wurde in Form einer 1,6 M-Lösung in Toluol verwendet. Das Atomverhältnis Cr:Al ist in der Tabelle angegeben. Durch die nach Zugabe von MAO erhaltene hellgrün/gelbe Lösung wurde 1-Buten geleitet.

Die Temperatur wurde 1 Stunde konstant bei 40 °C gehalten. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 15 ml konzentrierter Salzsäure in 50 ml Methanol beendet und die Reaktionsmischung noch 15 Minuten nachgerührt. Danach wurden 250 ml Methanol zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt. Nach Abfiltrieren wurde das Produkt dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute und Produktverteilung wurden gaschromatographisch aus der so erhaltenen Lösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	Komplex	Einwaage [μmol]	Atomver- hältnis Cr:Al	Ausbeute Dodecen [g]	Aktivität [kg/(mol Cr·h)]
1 *	(2-EtHex) ₃ TAC .CrCl ₃	45,7	1:350	2,08	43
2	(CyCH ₂) ₃ TAC.CrCl ₃	31,5	1:350	4,63	147
3	CyCH ₂ CH ₂) ₃ TAC .CrCl ₃	44,3	1:350	3,74	84
4	(CyCH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ TAC.CrCl ₃	38,1	1:350	8,43	213
5 *	(t-BuBz) ₃ TAC. CrCl ₃	35,6	1:350	8,43	24

Beispiele 6 und 7: Drucklose Ethen-Trimerisierung

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie bei den Beispielen 1 bis 5, wobei jedoch an Stelle von 1-Buten Ethen verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Beispiel	Komplex	Einwaage [μmol]	Atomverhältnis Cr:Al
6 *	(2-EtHex) ₃ TAC.CrCl ₃	32,6	1:350
7	(CyCH ₂) ₃ TAC.CrCl ₃	33	1:350

	Ausbeute [g]					
Beispiel	C ₆	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₈	Polymer
6 *	6,9	10,0	-	2,8	-	0,52
7	6,5	20,2	0,37	6,73	1,6	0,18

5

	Aktivität [kg/(mol _{cr} *h)]						
Beispiel	C ₆	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₈	Polymer	Gesamt
6 *	213	307	-	71	-	16,0	607,0
7	197	612	11,2	204	48,5	5,5	1078

10

* = Vergleichsbeispiel

15 2-(Ethex)₃TAC = 1,3,5-Tris(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan
 (CyCH₂)₃TAC = 1,3,5-Tris(cyclohexylmethyl)-1,3,5-triazacyclohexan
 xan(CyCH₂CH₂)₃TAC = 1,3,5-Tris-(2-cyclohexylethyl)-1,3,5-triazacyclohexan

20 (CyCH₂CH₂CH₂)₃TAC = 1,3,5-Tris(3-cyclohexylpropyl)-1,3,5-triazacyclohexan

(t-BuBz)₃TAC = 1,3,5-Tris-(p-t-butylbenzyl)-1,3,5-triazacyclohexan.

25

30

35

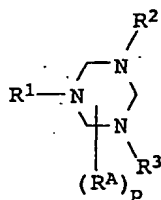
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen, bei dem man ein
 5 Olefin mit einem Katalysatorsystem in Kontakt bringt, das erhältlich ist aus

- a) wenigstens einer Chromquelle,
 10 b) wenigstens einem Liganden der Formel I

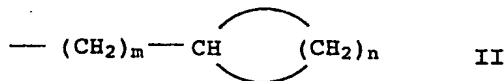


I.

20

worin R¹ bis R³ unabhängig für Reste der Formel II

25



II

- oder C₁- bis C₈-Alkyl stehen,
 R^A unabhängig für über ein Siliziumatom oder ein Kohlen-
 30 stoffatom gebundene organische Gruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R¹, R², R³ und R^A für einen Rest der Formel II steht,

35

p für eine Zahl von 0 bis 6,

m für eine Zahl von 1 bis 6, und

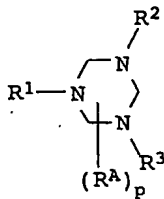
n für eine Zahl von 2 bis 6 steht, und

40

- c) wenigstens einem Aktivator.

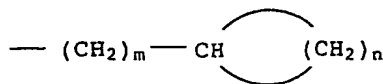
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei R¹ bis R³ unabhängig für Cy-
 45 clohexyl-C₁-C₄-alkyl stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei R^1 bis R^3 für Cyclohexylmethyl stehen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei p für 3 steht und die Reste R^A symmetrisch am Triazacyclohexanring angeordnet sind und unabhängig für Reste der Formel II stehen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Aktivator eine Alkylaluminiumverbindung umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Aktivator ausgewählt ist unter AlR_3 , AlR_2Hal , $AlRHal_2$, AlR_2OR' , $AlRHalOR'$ oder $Al_2R_3Hal_3$, worin R und R' unabhängig für Methyl, Ethyl oder eine geradkettige oder verzweigte C_3 - C_8 -Alkylgruppe und Hal für ein Halogenatom steht und Alkylalumoxanen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem Olefin um Ethen handelt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei dem Olefin um ein α -Olefin mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen handelt.
9. Katalysatorsystem, erhältlich aus
 - a) wenigstens einer Chromquelle,
 - b) wenigstens einem Liganden der Formel I,



I

worin R^1 bis R^3 unabhängig für Reste der Formel II



II

oder C_1 - bis C_8 -Alkyl stehen,

stoffatom gebundene organische Gruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^A für einen Rest der Formel II steht,

p für eine Zahl von 0 bis 6,

m für eine Zahl von 1 bis 6, und

n für eine Zahl von 2 bis 6 steht, und

c) wenigstens einem Aktivator.